

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-170568

(43)Date of publication of application : 14.06.2002

(51)Int.Cl.

H01M 4/60

H01M 4/02

H01M 10/40

(21)Application number : 2000-367836

(71)Applicant : NEC CORP

(22)Date of filing : 01.12.2000

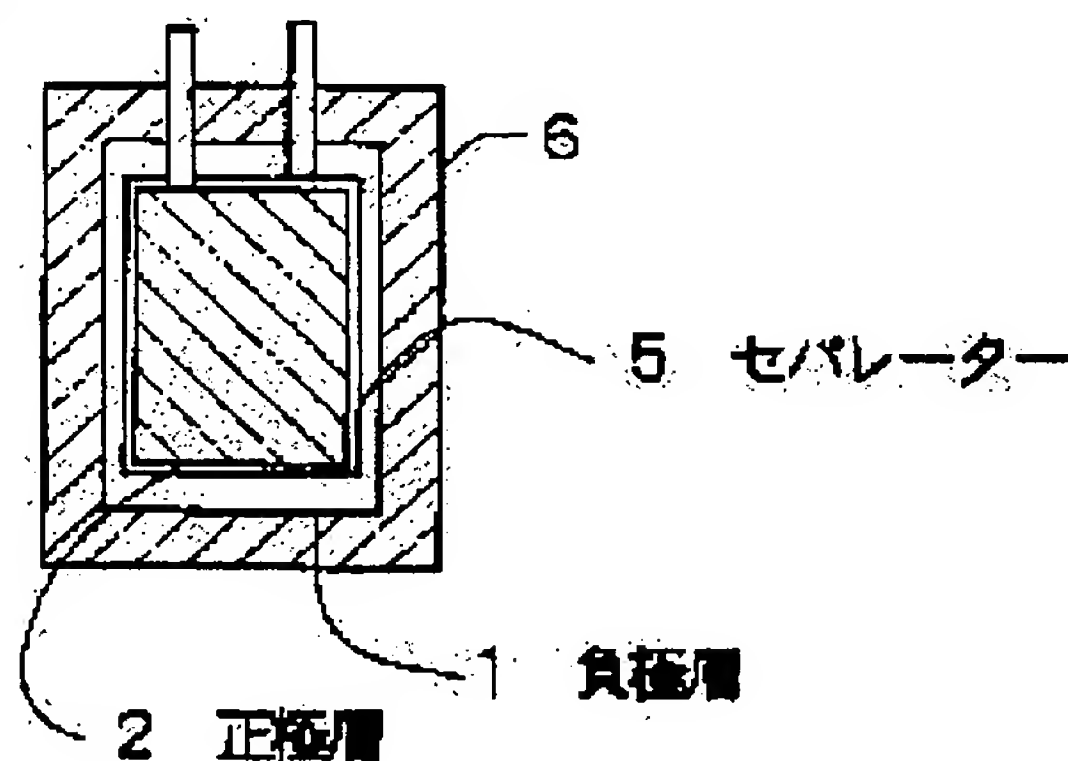
(72)Inventor : SATO MASAHARU
IWASA SHIGEYUKI
MORIOKA YUKIKO
NAKAHARA KENTARO
SAKAUCHI YUTAKA

(54) BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a new battery of high energy density and large capacity while being stable.

SOLUTION: The battery is provided wherein, comprising at least a positive pole, a negative pole, and an electrolyte as components, the radical reaction occurs at least one of a charge process and a discharge process. Here, the radical compound generated through the radical reaction is stabilized so that charging/discharging is performed at high energy density, resulting in a battery of large capacity, high stability, and safety.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2002-170568
(P 2 0 0 2 - 1 7 0 5 6 8 A)
(43)公開日 平成14年6月14日(2002.6.14)

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マコード (参考)
H01M 4/60		H01M 4/60	5H029
4/02		4/02	B 5H050
10/40		10/40	Z

審査請求 未請求 請求項の数12 O L (全12頁)

(21)出願番号	特願2000-367836(P 2000-367836)	(71)出願人	000004237 日本電気株式会社 東京都港区芝五丁目7番1号
(22)出願日	平成12年12月1日(2000.12.1)	(72)発明者	佐藤 正春 東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内
		(72)発明者	岩佐 繁之 東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内
		(74)代理人	100086759 弁理士 渡辺 喜平

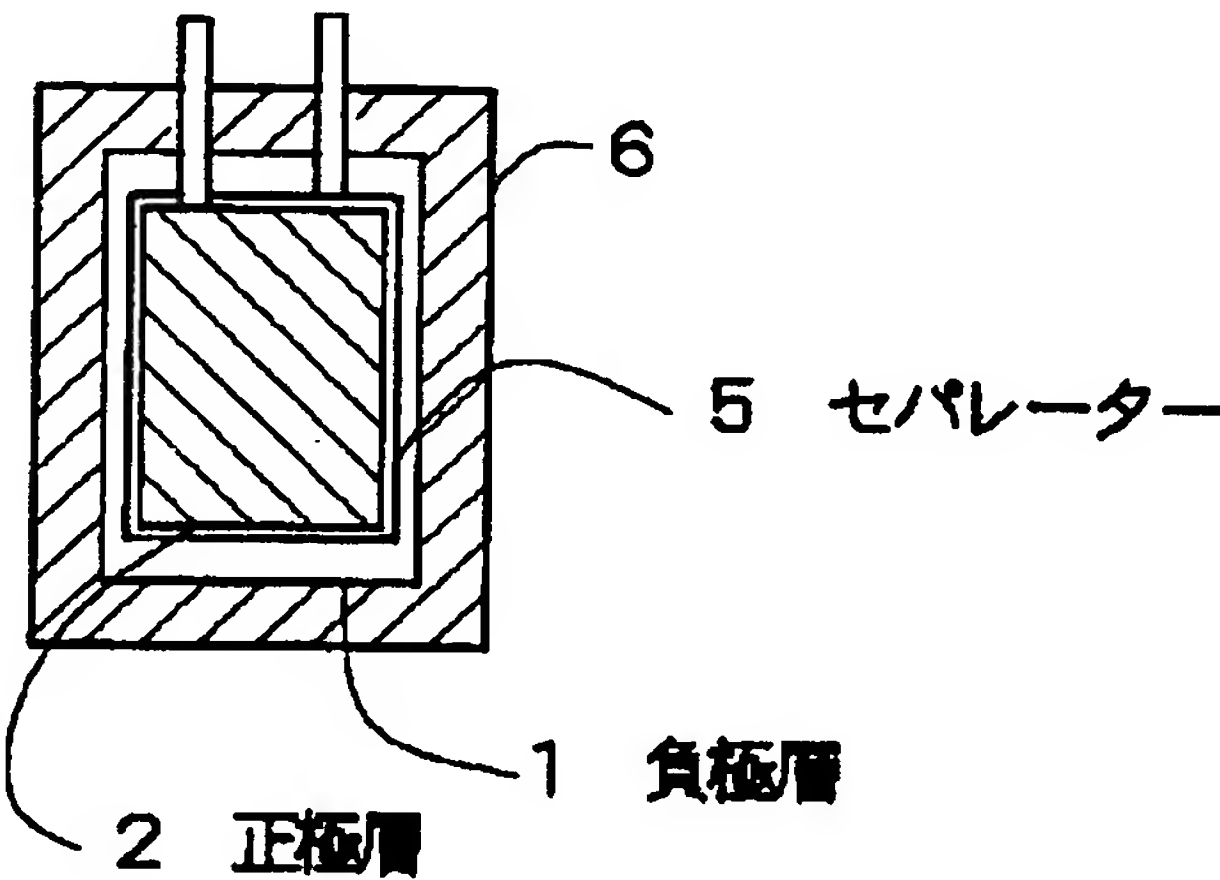
最終頁に続く

(54)【発明の名称】電 池

(57)【要約】

【課題】 エネルギー密度が高く、大容量で安定性に優れた新規な電池を提供する。

【解決手段】 少なくとも正極、負極、および電解質を構成要素とし、充電および放電の少なくとも一方の過程でラジカル反応を伴う電池において、当該ラジカル反応で生成するラジカル化合物が安定化されることにより、充電および放電を高エネルギー密度で行うことができ、大容量で安定性および安全性に優れた電池が得られる。



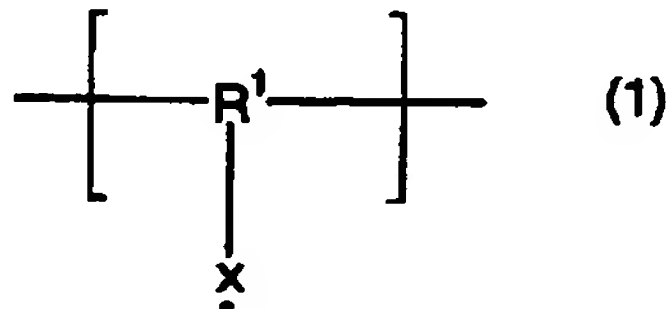
【特許請求の範囲】

【請求項 1】 少なくとも正極、負極、および電解質を構成要素とし、充電および放電の少なくとも一方の過程でラジカル反応を伴う電池において、当該ラジカル反応で生成するラジカル化合物が安定化されたものであることを特徴とする電池。

【請求項 2】 前記ラジカル化合物が、下記一般式

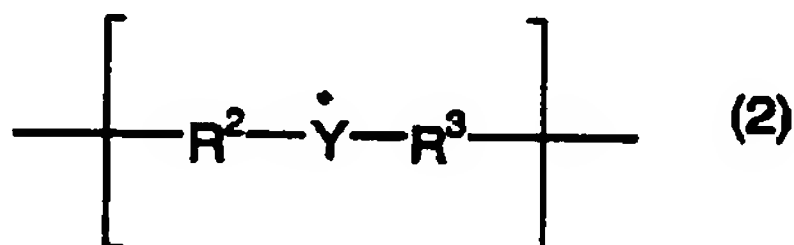
(1) および (2) あるいはいずれか一方の一般式で表される構造単位を含む有機化合物であることを特徴とする請求項 1 に記載の電池。

【化 1】



【一般式 (1) 中、置換基 R' は、置換もしくは非置換のアルキレン基、アルケニレン基、またはアリーレン基であり、X はオキシラジカル基、ニトロキシラジカル基、硫黄ラジカル基、ヒドラジルラジカル基、炭素ラジカル基、またはホウ素ラジカル基である。】

【化 2】



【一般式 (2) 中、R² および R³ は相互に独立であり、置換もしくは非置換のアルキレン基、アルケニレン基、またはアリーレン基であり、Y はニトロキシラジカル基、硫黄ラジカル基、ヒドラジルラジカル基、または炭素ラジカル基である。】

【請求項 3】 前記ラジカル化合物の安定化が、当該ラジカル化合物と相互作用する化合物により行われることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の電池。

【請求項 4】 前記ラジカル化合物の安定化が、当該ラジカル化合物のホスト化合物への埋め込みにより行われることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の電池。

【請求項 5】 前記ラジカル化合物の安定化が、冷却により行われることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の電池。

【請求項 6】 前記ラジカル化合物と相互作用する化合物が、芳香族化合物であることを特徴とする請求項 3 に記載の電池。

【請求項 7】 前記芳香族化合物上の置換基の、ハメット式における置換基定数が 0.2 ~ 0.9 の範囲内の値であることを特徴とする請求項 6 に記載の電池。

【請求項 8】 前記ラジカル化合物と相互作用する化合物が、アクセプター数が 10 ~ 100 の範囲内の値のアクセプター溶媒であることを特徴とする請求項 3 に記載

の電池。

【請求項 9】 前記ラジカル化合物と相互作用する化合物が、当該ラジカル化合物と錯体またはドーマント種を形成する化合物であることを特徴とする請求項 3 に記載の電池。

【請求項 10】 前記ラジカル化合物と錯体またはドーマント種を形成する化合物が、ルイス酸化合物、遷移金属、または遷移金属化合物であることを特徴とする請求項 9 に記載の電池。

10 【請求項 11】 前記ラジカル化合物の電子スピン共鳴スペクトルにおけるスピン濃度が、10²⁰ ~ 10²³ スピン/g の範囲内の値であることを特徴とする請求項 1 ~ 10 のいずれか一項に記載の電池。

【請求項 12】 前記電池がリチウムイオン二次電池であることを特徴とする請求項 1 ~ 11 のいずれか一項に記載の電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

20 【発明の属する技術分野】 本発明は、少なくとも正極、負極、および電解質を構成要素とし、充電および放電の少なくとも一方の過程でラジカル反応を伴う電池に関する。より詳細には、充電および放電の少なくとも一方の過程におけるラジカル反応で生成するラジカル化合物が安定化されたものであって、エネルギー密度が大きく、かつ安定性および安全性に優れた電池に関する。

【0002】

【従来の技術】 電池は、正極および負極で起きる酸化還元反応を利用して化学エネルギーを電気エネルギーへと変換して取り出したり、または電気エネルギーを化学エネルギーへと変換して貯蔵するものであり、各種の装置において電源として利用されている。近年、ノート型パソコン、携帯電話などの急速な市場拡大に伴い、これらに用いられるエネルギー密度が大きな小型大容量電池への要求が高まっている。そして、この要求に応えるために、リチウムイオン等のアルカリ金属イオンを荷電担体として、その電荷授受に伴う電気化学反応を利用した電池が開発されている。このうち、リチウムイオン電池は安定性に優れたエネルギー密度の大きな大容量電池として種々の電子機器に利用されている。

30 【0003】 このようなりチウムイオン電池では、例えば、活物質として正極にリチウム含有遷移金属酸化物、負極に炭素が用いられており、これらの活物質に対するリチウムイオンの挿入反応および脱離反応を利用して充放電を行っている。

【0004】 しかしながら、このリチウムイオン電池は、正極の活物質として比重の大きな金属酸化物を用いているため、単位質量当たりの電池容量が充分ではないという問題があった。

50 【0005】 そこで、より軽量の電極材料を用いて大容量電池を開発しようとする試みが検討されてきた。例え

ば、米国特許第4,833,048号公報、および特許第2715778号公報には、ジスルフィド結合を有する有機化合物を正極の活物質に用いた電池が開示されている。これはジスルフィド結合の生成および解離に基づく有機化合物の電気化学的な酸化還元反応を電池の原理として利用したものである。

【0006】しかしながら、この電池は、硫黄や炭素といった比重の小さな元素を主成分とする有機化合物を電極材料として用いているので、高エネルギー密度の大容量電池を構成するという点においては一定の効果が得られるものの、解離したジスルフィド結合の再結合効率が小さく、充電状態または放電状態における安定性が不十分であるという問題があった。

【0007】また、同じく有機化合物を活物質に利用した電池として、導電性高分子を電極材料に用いた電池が提案されている。この電池は、導電性高分子に対する電解質イオンのドーブ反応および脱ドーブ反応の原理を利用している。なお、ここで述べるドーブ反応とは、導電性高分子の電気化学的な酸化反応または還元反応によって生じる荷電ソリトンやポーラロン等のエキシトンを、対イオンによって安定化させる反応と定義される。一方、脱ドーブ反応とは、ドーブ反応の逆反応、すなわち、対イオンによって安定化されたエキシトンを電気化学的に酸化または還元する反応と定義される。

【0008】米国特許第4,442,187号公報には、このような導電性高分子を正極または負極の活物質とする電池が開示されている。この電池は、炭素や窒素といった比重の小さな元素のみからなる有機化合物を電極材料に用いているため、大容量の電池として開発が期待されていた。

【0009】しかしながら、導電性高分子には、電気化学的な酸化還元反応によって生じるエキシトンが π 電子共役系の広い範囲に亘って非局在化し、それらが相互作用するという性質があり、発生するエキシトンの濃度にも限界が生じるため、電池の容量が制限されるという問題があった。

【0010】したがって、このような導電性高分子を電極材料とする電池では、電池の軽量化という点では一定の効果が得られるものの、電池の大容量化という点においては、依然として不十分であった。

【0011】一方、ラジカル反応を用いた高分子化合物等の有機化合物の合成方法が開発されており、様々な材料の開発に利用されている。しかしながら、ラジカル反応は、一般に他の化学反応と比べて反応性が高く、その制御が困難なことから、これまで電池などのエネルギー貯蔵デバイスへの適用は検討されていなかった。

【0012】ここで、ラジカル反応とは、ラジカルが関与する化学反応のことであり、特に本発明においては、充電および放電の少なくとも一方の過程において、非ラジカル化合物からラジカル化合物を生成する反応および

生成したラジカル化合物が非ラジカル化合物へと変換される反応の両者を含むものと定義される。

【0013】以上述べたように、大容量の電池を実現するために、様々な種類の電池が提案されているが、エネルギー密度が高く、大容量で安定性に優れた電池は未だ確立されていない。また、上記のラジカル反応を、電池等のエネルギー貯蔵デバイスに適用する検討についても、ラジカル化合物が不安定であるため積極的に行われていない。

【0014】

【発明が解決しようとする課題】上記のとおり、正極の活物質として遷移重金属酸化物を用いるリチウムイオン電池では、元素の比重が大きいため、大容量電池の製造が原理的に困難であった。そこで本発明者らは、鋭意検討した結果、電気化学的な酸化還元反応である充電および放電の少なくとも一方の過程で上記ラジカル反応により生成したラジカル化合物を安定化することにより、当該ラジカル化合物を電池等のエネルギー蓄積装置の活物質として利用できることを見出した。したがって、本発明は、このような安定化されたラジカル化合物を含むことにより、エネルギー密度が高く、大容量で安定性に優れた電池を提供することを目的としている。

【0015】

【課題を解決するための手段】前記目的を達成するため、本発明によれば、少なくとも正極、負極、および電解質を構成要素とし、充電反応および放電反応の少なくとも一方の過程でラジカル反応を伴う電池であって、当該ラジカル反応で生成するラジカル化合物が安定化された電池が提供される。このように構成することにより、一般的に反応性が高く、不安定なラジカル化合物を、有効かつ簡便に利用することができるとともに、生成したラジカル化合物の不可逆的な副反応や、電池に含まれる溶媒や電解質等の化学物質の劣化や分解を抑制できるため、エネルギー密度が高く、大容量で安定性に優れた電池を容易に得ることができる。

【0016】なお、本発明において、ラジカル化合物とは、不対電子を有する化学種、すなわちラジカルを有する化合物と定義される。また、このようなラジカルは、スピン核運動量がゼロではないため、常磁性等の磁気的性質を有している。一般に、ラジカルは、熱分解、光分解、放射線分解、および電子の授受等により、分子の化学結合が切断されて生成されるものであり、化学反応性が極めて高く、一般的に不安定であるため、速やかにラジカル同士または他の安定な分子との反応によってその反応性が変化する。そして、このようなラジカルの存在は、電子スピン共鳴スペクトル（以下、ESRスペクトルと称する場合がある。）等の測定によって観察することができる。

【0017】また、本発明において、充電および放電とは、電気化学的な酸化還元反応のことであり、一般的に

10

20

30

40

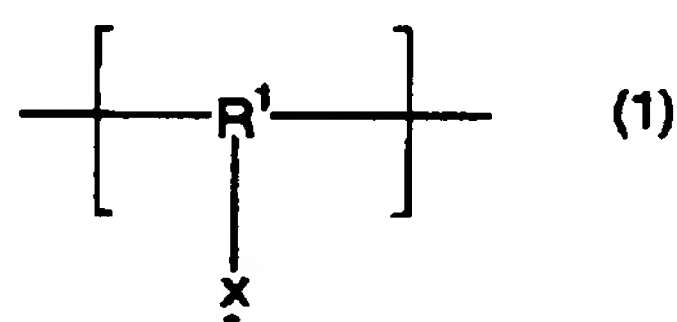
50

は電解質溶液中に配置された電極と電氣的に接続された活物質に対して、電圧を印加したり負荷を与えて短絡させたときに進行する電子の授受を伴う反応と定義される。したがって、本発明の充電および放電の少なくとも一方の過程でラジカル反応を伴う電池とは、活物質に電圧を印加したり短絡させたりしたときに進行する電子の授受を伴う反応でラジカル化合物を生成する電池と定義される。

【0018】また、本発明の電池を構成するにあたり、安定化されたラジカル化合物が、下記一般式(1)および一般式(2)あるいはいずれか一方の一般式で表される構造単位を含む有機化合物であることが好ましい。

【0019】

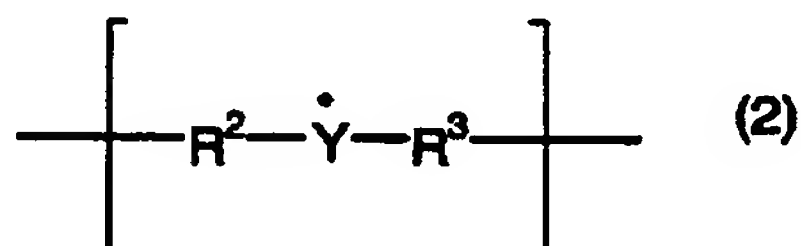
【化3】



【0020】[一般式(1)中、置換基 R^1 は、置換もしくは非置換のアルキレン基、アルケニレン基、またはアリーレン基であり、Xはオキシラジカル基、ニトロキシラジカル基、硫黄ラジカル基、ヒドラジルラジカル基、炭素ラジカル基、またはホウ素ラジカル基である。]

【0021】

【化4】



【0022】[一般式(2)中、 R^2 および R^3 は相互に独立であり、置換もしくは非置換のアルキレン基、アルケニレン基、またはアリーレン基であり、Yはニトロキシラジカル基、硫黄ラジカル基、ヒドラジルラジカル基、または炭素ラジカル基である。]

【0023】このように構成することにより、ラジカル化合物を炭素、水素、および酸素等のような質量の小さい元素のみから構成することができるため、単位質量当たりのエネルギー密度が大きな電池を容易に得ることができる。また、安定化されたラジカル化合物が、高分子ラジカル化合物の場合であっても、反応する不対電子をラジカル原子に局在化させることにより、反応部位の濃度を増大させることが可能となるため、高エネルギー密度、かつ大容量の電池を得ることができる。

【0024】また、本発明の電池を構成するにあたり、ラジカル化合物の安定化が、当該ラジカル化合物と相互作用する化合物により行われることが好ましい。このように安定化すると、充電および放電の少なくとも一方の

過程で進行するラジカル反応において、副反応が抑制されてラジカル反応が円滑に進むため、簡便に安定性に優れた大容量の電池を得ることができる。

【0025】また、本発明の電池を構成するにあたり、ラジカル化合物の安定化が、当該ラジカル化合物のホスト化合物への埋め込みにより行われることが好ましい。このように安定化すると、充電および放電の少なくとも一方の過程で生成するラジカル化合物が、ホスト化合物によって、ラジカル化合物全体としては不活性化されるものの、そのラジカル自体はホスト化合物に移行し、その活性が依然として保持されるため、簡便に安定性に優れた大容量の電池を得ることができる。

【0026】また、本発明の電池を構成するにあたり、ラジカル化合物の安定化が、冷却により行われることが好ましい。このように安定化すると、充電および放電の少なくとも一方の過程で生成するラジカル化合物の反応性を、特に電池の組成を変更することなく制御できるため、簡便に安定性に優れた大容量の電池を得ることができる。

【0027】また、本発明の電池を構成するにあたり、ラジカルと相互作用する化合物が芳香族化合物であることが好ましい。このような化合物であれば、安定性に優れた大容量の電池を容易に得ることができる。この場合、上記芳香族化合物は、ハメットの置換基定数が0.2~0.9の範囲内の値であることが好ましい。

【0028】また、本発明の電池を構成するにあたり、ラジカル化合物と相互作用する化合物が、アクセプター数が10~100の範囲内の値のアクセプター溶媒であることが好ましい。このような化合物の場合も、安定性に優れた大容量の電池を容易に得ることができる。

【0029】また、本発明の電池を構成するにあたり、ラジカル化合物と相互作用する化合物が、ラジカル化合物と錯体またはドーマント種を形成する化合物であることが好ましい。

【0030】また、本発明の電池を構成するにあたり、ラジカル化合物と錯体またはドーマント種を形成する化合物が、ルイス酸化合物、遷移金属、または遷移金属化合物であることが好ましい。このような化合物の場合も、安定性に優れた大容量の電池をさらに容易に得ることができる。

【0031】また、本発明の電池を構成するにあたり、ラジカル化合物の電子スピン共鳴スペクトルにおけるスピン濃度が $1.0^{10} \sim 1.0^{23}$ スピン/gの範囲内の値であることが好ましい。このように構成することにより、エネルギー密度が高く、大容量で安定性に優れた電池を容易に得ることができる。

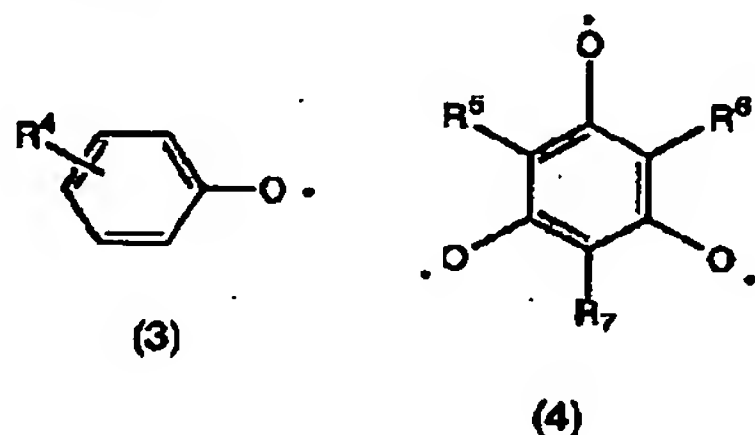
【0032】また、本発明の電池を構成するにあたり、かかる電池がリチウムイオン二次電池であることが好ましい。このように構成することにより、安定性に優れた大容量の電池を得ることができる。

【0033】

【発明の実施の形態】本発明の電池の実施形態は、例えば、図1に示すように、負極層1と正極層2とを、電解質を含んだセパレーター5を介して重ね合わせた構成を有している。本発明では、負極層1または正極層2に用いられる活物質が、ラジカル反応によりラジカル化合物を生成する材料であり、生成したラジカル化合物は安定化されている。なお、生成したラジカルを安定化させると電池の活物質となる理由は、安定化されたラジカルが、さらに電気化学的な酸化還元を行うことが可能となるためと考えられる。また、図2に積層型電池の断面図を示すが、その構造は負極集電体3、負極層1、電解質を含んだセパレーター5、正極層2、および正極集電体4を順に重ね合わせた構成を有している。

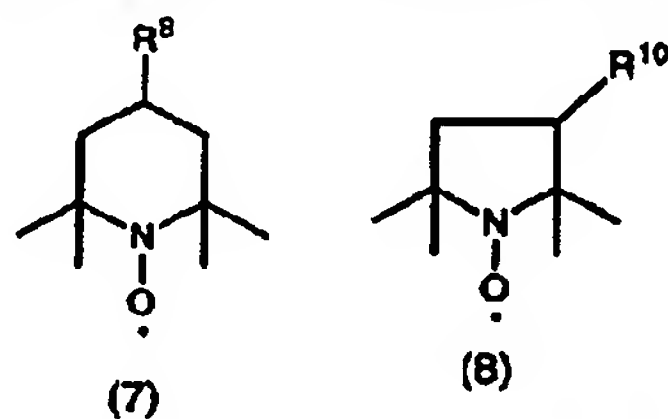
【0034】なお、本発明では、正極層および負極層の積層方法は特に限定されず、多層積層したものや集電体の両面に積層したものを組み合わせたもの、巻回したもの等が利用できる。

【0035】(1) 活物質



【0039】【一般式(3)～(6)中、 $R^4 \sim R^8$ は、相互に独立であり、水素原子、置換もしくは非置換の脂肪族あるいは芳香族炭化水素基、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、ニトロ基、ニトロソ基、シアノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、またはアシル基である。】

【0040】また、上記ニトロキシルラジカル化合物の具体例としては、下記一般式(7)のようなピペリジノ



【0042】【一般式(7)～(10)中、 $R^9 \sim R^{11}$ は、上記 $R^4 \sim R^8$ の内容と同様である。】

【0043】また、上記窒素ラジカル化合物の具体例としては、下記一般式(11)のような三価のヒドラジル基を有するラジカル化合物、下記一般式(12)のような三価のフェルダジル基を有するラジカル化合物、下記

①材料1 (ラジカル化合物)

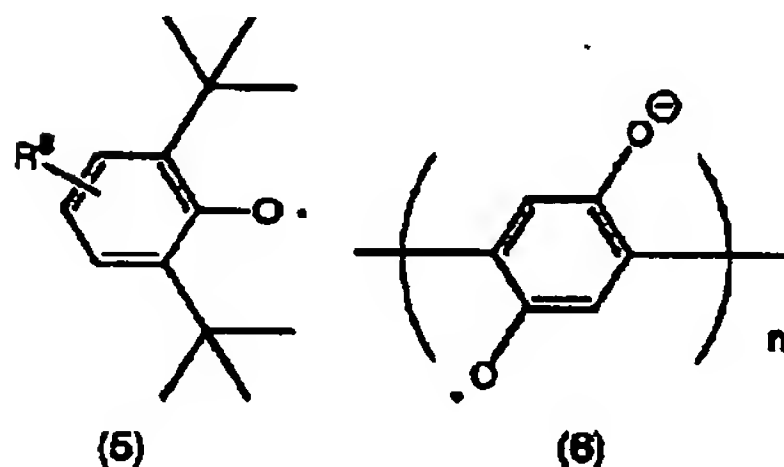
本発明において、ラジカル化合物の種類は特に限定されるものではないが、発明の効果の観点および電極活物質層を形成する場合の加工性に優れることから、特に上記一般式(1)および一般式(2)あるいはいずれか一方の一般式で表される構造単位を含む有機化合物が好ましい。

【0036】このようなラジカル化合物としては、例えば、オキシラジカル化合物、ニトロキシルラジカル化合物、窒素ラジカル化合物、炭素ラジカル化合物、ホウ素ラジカル化合物、および硫黄ラジカル化合物等の有機化合物が挙げられる。

【0037】上記オキシラジカル化合物の具体例としては、例えば、下記一般式(3)～(5)のようなアリールオキシラジカル化合物や下記一般式(6)のようなセミキノンラジカル化合物等が挙げられる。

【0038】

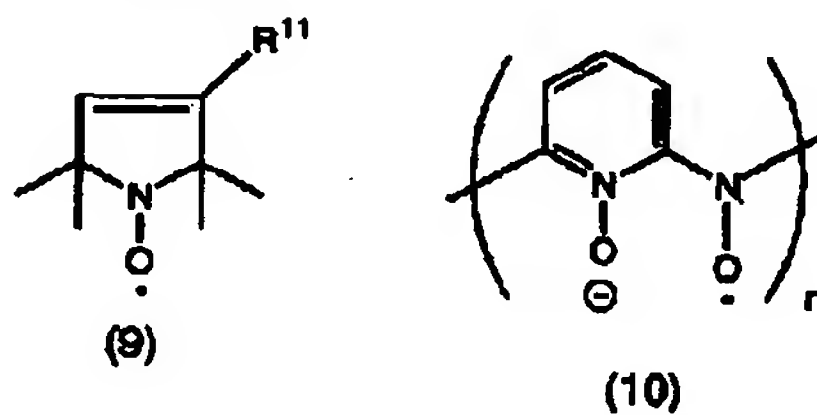
【化5】



キシ環を有するラジカル化合物、下記一般式(8)のようなピロリジノキシ環を有するラジカル化合物、下記一般式(9)のようなピロリノキシ環を有するラジカル化合物、および下記一般式(10)のようなニトロニルニトロキシド構造を有するラジカル化合物が挙げられる。

【0041】

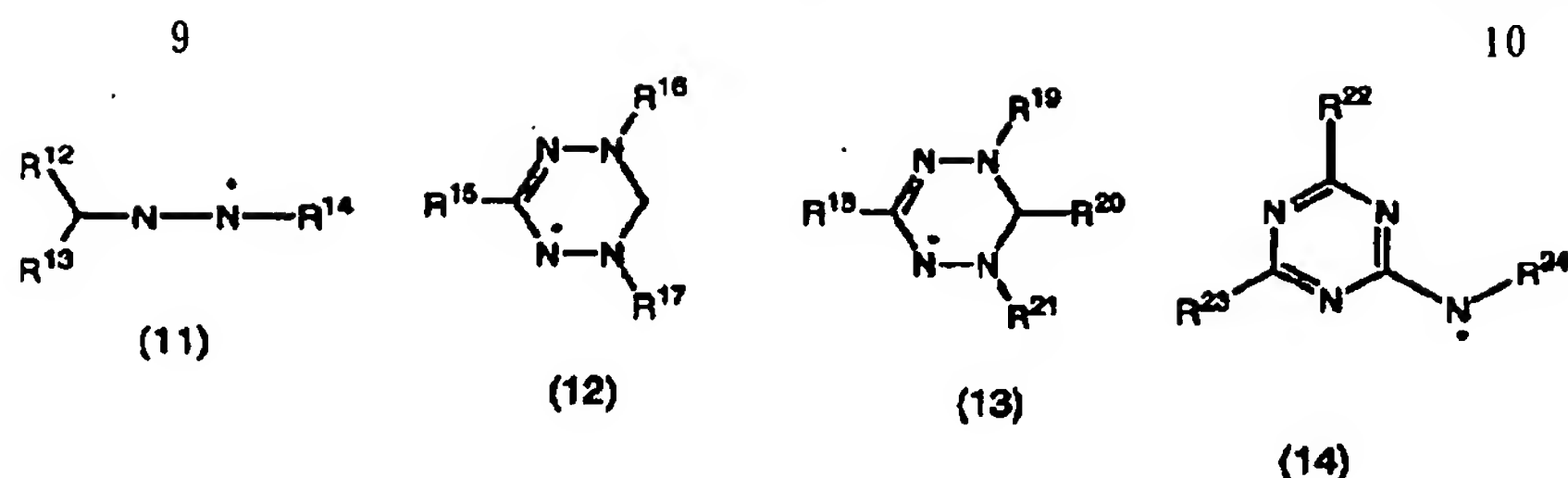
【化6】



一般式(13)のような四価のフェルダジル基を有するラジカル化合物、および下記一般式(14)のようなアミノトリアジン構造を有するラジカル化合物等が挙げられる。

【0044】

【化7】



【0045】 [一般式(11)～(14)中、 $R^{1'2} \sim R^{1'4}$ は、上記 $R^1 \sim R^5$ の内容と同様である。]

【0046】なお、本発明では、上記のようなラジカル化合物をそのまま電極の活物質に使用して電池を製造することも、充電反応および放電反応のいずれかの過程で、上記ラジカル化合物へと変換される非ラジカル化合物を使用して電池を製造することもできる。

【0047】②材料2

本発明では、充放電反応の過程でラジカル化合物を生成する材料を、正極および負極またはいずれか一方の電極の活物質として使用することができるが、エネルギー密度の観点からすると、特に正極の活物質として使用することが好ましい。

【0048】なお、これらの材料を正極および負極のどちらか一方の電極の活物質として用いる場合には、以下に挙げる材料を他の電極の活物質として用いることができる。すなわち、負極層の活物質としてラジカル化合物を生成する材料を用いる場合には、正極層の活物質として金属酸化物粒子、ジスルフィド化合物、および導電性高分子等が用いられる。ここで、金属酸化物としては、例えば、 $LiMnO_2$ 、 $Li_xMn_2O_4$ ($0 < x < 2$) 等のマンガン酸リチウムもしくはスピネル構造を有するマンガン酸リチウム、 MnO_2 、 $LiCoO_2$ 、 $LiNiO_2$ 、または $Li_xV_2O_5$ ($0 < x < 2$) 等が、ジスルフィド化合物としては、ジチオグリコール、2,5-ジメルカプト-1,3,4-チアジアゾール、S-トリアジン-2,4,6-トリチオール等が、また、導電性高分子としては、ポリアセチレン、ポリフェニレン、ポリアニリン、ポリピロール等がそれぞれ挙げられる。本発明では、これらの正極層材料を一種単独または二種以上を組み合わせ使用することができ、さらに、従来公知の活物質とこれらの材料とを混合して複合活物質として用いることも好ましい。

【0049】一方、正極層の活物質としてラジカル化合物を生成する材料を用いる場合には、負極層の活物質として、グラファイト、非晶質カーボン、リチウム金属、リチウム合金、リチウムイオン吸蔵炭素、および導電性高分子等の一種単独または二種以上の組み合わせが用いられる。これらの形状としては特に限定されず、例えば、リチウム金属では薄膜状のもの以外に、バルク状のもの、粉末を固めたもの、繊維状のもの、フレーク状のもの等を使用することができる。

【0050】(2) ラジカル化合物の安定化

本発明において、ラジカル化合物を安定化する方法は特に限定されるものではなく、従来公知の方法が用いられるが、実施の容易さから、特にラジカルと相互作用する化合物を用いる方法、ホスト化合物へラジカル化合物を埋め込む方法、および冷却する方法等が用いられる。

【0051】本発明において、ラジカル化合物と相互作用する化合物とは、ラジカル化合物と共有結合、水素結合、配位結合、疎水結合、ファンデルワールス結合等の各種の化学結合を形成する化合物、すなわち、反応の自由エネルギー ΔG が負となる化合物である。このような化合物としては、ラジカル化合物を安定化する化合物であれば特に制限されるものではないが、発明の実施の容易さから、特に芳香族化合物、アクセプター溶媒、および、ラジカル化合物と錯体もしくはドーマント種を形成する化合物が好ましい。

【0052】このうち、芳香族化合物としては、下記に示すハメット式における置換基定数が0.2～0.9の範囲内の値の置換基を有することが好ましい。この理由は、置換基定数が0.2未満となると、生成したラジカル化合物の安定化が不十分となり、不必要な副反応が進行する場合があるためであり、一方、置換基定数が0.9を超えると、ラジカル化合物が過度の安定化を受けるため、可逆的な充放電反応が妨げられる場合があるためである。

【0053】ここで、ハメットの置換基定数とは、芳香族化合物のメタ、またはパラ置換体において置換基を持たない化合物と置換基を持つ化合物の反応速度定数をそれぞれ k_0 および k としたときに成立する下記に示すハメット式

$$\log(k/k_0) = \rho \sigma$$

における σ と定義される。なお、上記ハメット式では、安息香酸およびその誘導体の25℃の水溶液中における解離反応を $\rho=1$ としている。

【0054】また、このような置換基としては、例えば、 $-OC_6H_5$ 、 $-NHCOCH_3$ 、 $-SH$ 、 $-OCH_3$ 、 $-F$ 、 $-Cl$ 、 $-Br$ 、 $-CHO$ 、 $-OCF_3$ 、 $-CONH_2$ 、 $-SCCH_3$ 、 $-COOH$ 、 $-COCH_3$ 、 $-CF_3$ 、 $-CN$ 、および $-NO_2$ 等の一種単独または二種以上の組み合わせが挙げられる。なお、これらの置換基としては、 $-F$ 、 $-Cl$ 、 $-Br$ および $-CN$ が特に好ましい。

【0055】また、アクセプター溶媒としては、アクセプター数が10～100の範囲内の値の溶媒が好まし

い。この理由は、アクセプター数が10未満となると、生成したラジカル化合物の安定化が不十分となり、不必要な副反応が進行する場合があるためであり、一方、アクセプター数が100を超えると、ラジカル化合物が過度の安定化を受けるため、可逆的な充放電反応が妨げられる場合があるためである。ここで、アクセプター数とは、ヘキサンを一方の標準溶媒として、そのアクセプター数を0と定義し、トリエチルホスフィンオキシド・五塩化アンチモンの1, 2-ジクロロエタン溶液をもう一方の標準溶媒として、そのアクセプター数を100と定義した場合における、対象溶媒中におけるトリエチルホスフィンオキシドの $^1\text{P-NMR}$ の相対的な化学シフトとして与えられる無次元の数として定義される。

【0056】このようなアクセプター溶媒としては、例えば、ジオキサン、アセトン、N-メチルピロリドン、ジメチルアセトアミド、ピリジン、ニトロベンゼン、ベンゾニトリル、ジメチルホルムアミド、炭酸エチレン、炭酸ジクロロエチレン、炭酸プロピレン、炭酸1, 2-ブチレン、アセトニトリル、ジメチルスルホキシド、ジクロロメタン、ニトロメタン、2-プロパノール、エタノール、メタノール等の一種単独または二種以上の組み合わせが挙げられる。

【0057】本発明において、ラジカル化合物と錯体を形成する化合物としては、金属、もしくは金属類似元素の原子またはイオンを中心にしてその回りに配位子を結合してラジカル化合物と一つの集団を形成する化合物が挙げられる。また、ドーマント種とは、ラジカル反応において休眠種とも呼ばれる安定な化学種である。すなわち、本発明でドーマント種を形成する化合物とは、ラジカル化合物と共有結合を形成して一時的に安定な化合物に変換されるとともに、適当な条件の下でラジカル化合物を再生し得る化合物と定義される。

【0058】このようなラジカル化合物と錯体またはドーマント種を形成する化合物としては、上記の定義に含まれる化合物であれば特に限定されないが、発明の実施の容易さから特にルイス酸化合物、遷移金属、または遷移金属化合物が好ましい。本発明では、ラジカルを安定化する各種化合物の存在量は特に限定されないが、安定化の効果の点から少なくとも生成するラジカルの数以上の安定化剤を存在させることが望ましい。

【0059】また、本発明では生成するラジカル濃度は特に限定されないが、好ましい値としては、 $10^{20} \sim 10^{23}$ スピン/gの範囲内の値であることが好ましい。この理由は、ラジカル濃度が 10^{20} スピン/g未満になると、電池の容量が小さくなり、電池の大容量化という本発明の効果が得られなくなる場合があるためである。一方、ラジカル濃度が 10^{23} スピン/gを超えると、安定な電池を構成することが困難となる場合があるためである。

【0060】(3) 結着剤

本発明では、各構成材料間の結びつきを強めるために、結着剤を用いることもできる。このような結着剤としては、ポリフッ化ビニリデン、ビニリデンフロライド-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、ビニリデンフロライド-テトラフルオロエチレン共重合体、スチレン・ブタジエン共重合ゴム、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリイミド、各種ポリウレタン等の樹脂バインダーが挙げられる。

【0061】(4) 触媒

10 本発明では、電極反応をより潤滑に行うために、酸化還元反応を促進させる触媒を用いることもできる。このような触媒としては、ポリアニリン、ポリピロール、ポリチオフェン、ポリアセチレン、ポリアセン等の導電性高分子、ピリジン誘導体、ピロリドン誘導体、ベンズイミダゾール誘導体、ベンゾチアゾール誘導体、アクリジン誘導体等の塩基性化合物、および金属イオン錯体等が挙げられる。

【0062】(5) 集電体

20 本発明における集電体とは、導電体で形成されており、電池の電極から発生する電荷が集められるものである。本発明では、負極集電体3、正極集電体4として、ニッケル、アルミニウム、銅、金、銀、アルミニウム合金、およびステンレス等の金属箔、金属平板、メッシュ状電極、および炭素電極等を用いることができる。また、このような集電体に触媒効果を持たせたり、活物質と集電体とを化学結合させたりしてもよい。

【0063】(6) セパレーターおよび封止剤

30 本発明におけるセパレーター5は、正極層と負極層が接触しないようにするものであり、多孔質フィルム、不織布などの材料を用いることができる。さらにこのようなセパレーターは、電解質を含ませて構成することも好ましい。ただし、上記の電解質として、イオン伝導性高分子を用いる場合には、セパレーターそのものを省略することもできる。また、本発明における封止材6についても、特に制限されるものではなく、電池の外装に用いられる従来公知の材料が用いられる。

【0064】(7) 電解質

40 本発明において、電解質は、負極層1と正極層2の両極間の荷電担体輸送を行うものであり、一般には室温で $10^{-5} \sim 10^{-1} \text{ S/cm}$ のイオン伝導性を有している。本発明では、電解質として、例えば、電解質塩を溶剤に溶解した電解液を利用することができる。このような電解質塩としては、例えば、 LiPF_6 、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 $\text{Li}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}$ 、 $\text{Li}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_3\text{C}$ 等の従来公知の材料を用いることができる。

【0065】また、電解質塩の溶剤としては、例えば、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチ

ルカーボネート、γ-ブチロラクトン、テトラヒドロフラン、ジオキソラン、スルホラン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン等の有機溶媒を用いることができる。なお、本発明では、これらの溶剤を一種単独または二種以上の混合溶剤として用いることもできる。

【0066】さらに、本発明では、電解質として固体電解質を用いることもできる。このような固体電解質に用いられる高分子化合物としては、ポリフッ化ビニリデン、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、フッ化ビニリデン-エチレン共重合体、フッ化ビニリデン-モノフルオロエチレン共重合体、フッ化ビニリデン-トリフルオロエチレン共重合体、フッ化ビニリデン-テトラフルオロエチレン共重合体、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン-テトラフルオロエチレン三元共重合体等のフッ化ビニリデン系重合体や、アクリロニトリル-メチルメタクリレート共重合体、アクリロニトリル-メチルアクリレート共重合体、アクリロニトリル-エチルメタクリレート共重合体、アクリロニトリル-エチルアクリレート共重合体、アクリロニトリル-メタクリル酸共重合体、アクリロニトリル-アクリル酸共重合体、アクリロニトリル-ビニルアセテート共重合体等のアクリルニトリル系重合体、さらにポリエチレンオキシド、エチレンオキシド-プロピレンオキシド共重合体、これらのアクリレート体やメタクリレート体の重合体などが挙げられる。なお、固体電解質は、これらの高分子化合物に電解液を含ませてゲル状にしたものを用いても、高分子化合物のみでそのまま用いてもよい。

【0067】(8) 形状

また、電池の形状についても、特に限定されず、円筒型電池、コイン型電池、角型電池、フィルム型電池、ボタン型電池等の形状に適用することができる。

【0068】

【実施例】以下、本発明について、より具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

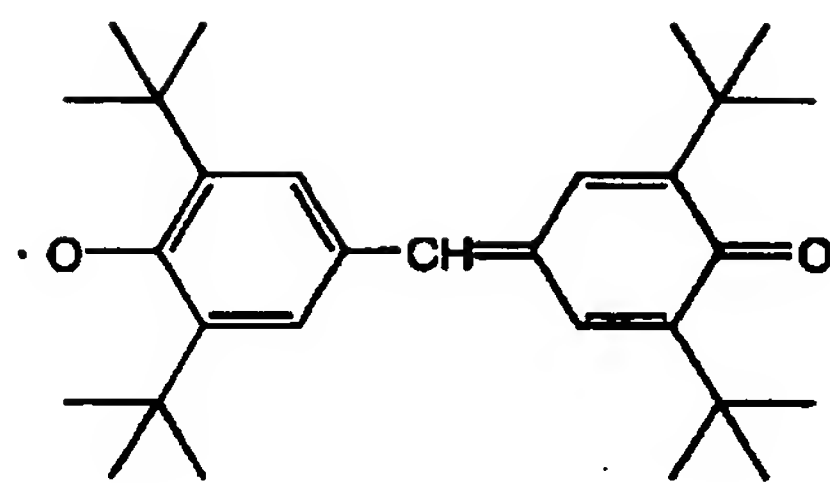
【0069】(実施例1)

(1) 電池の作製

ガス精製装置を備えたドライボックス中で、アルゴンガス雰囲気下、ガラス製容器に下記式(15)で表されるガルビノキシルラジカル50mgと、補助導電材としてグラファイト粉末60mgとを混合し、これに、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体20mgとテトラヒドロフラン1gとをさらに加えて、全体が均一になるまでさらに数分間混合したところ、黒色のスラリーが得られた。次に、このガルビノキシルラジカル(15)を含むスラリーのESRスペクトルを測定したところ、そのスピン濃度は 10^{21} スピン/g以上であった。

【0070】

【化8】



(15)

【0071】続いて、得られたスラリー200mgを、リード線を備えたアルミニウム箔(面積:1.5cm×1.5cm、厚さ:100μm)の表面に滴下し、ワイヤーバーで全体が均一な厚さとなるように展開し、室温で60分間放置したところ、溶剤のテトラヒドロフランが蒸発し、アルミニウム箔上にガルビノキシルラジカルを含む電極層が形成された。

【0072】次に、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体600mgと、1mol/lのLiPF₆を電解質塩として含んだアセブター数18.9の炭酸プロピレン溶液からなる電解液1.400mgとを混合し、これにテトラヒドロフラン11.3gをさらに加えて室温で攪拌した。フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体が溶解した後、段差をつけたガラス板上にこの溶液を塗布し、室温で一時間放置してテトラヒドロフランを自然乾燥させ、厚さが1mmのゲル電解質膜のキャストフィルムを得た。

【0073】次に、ガルビノキシルラジカルを含む電極層を形成したアルミニウム箔に、2.0cm×2.0cmに切り出したゲル電解質膜を積層し、さらに、リード線を備えたリチウム張り合わせ銅箔(リチウム膜厚30μm、銅箔の膜厚20μm)を重ね合わせた後、全体を厚さ5mmのポリテトラフルオロエチレン製シートで挟み、圧力を加えて電池を作製した。

【0074】(2) 電池の評価

以上のように作製した電池を試料として、ガルビノキシルラジカルを含む電極層を正極、リチウム張り合わせ銅箔を負極として、0.1mAの定電流で放電を行った。その結果、2.3V付近に電圧平坦部が認められ、電池として動作していることが確認された。さらに、この電池を繰り返し充放電したところ、10サイクル以上にわたって充放電が可能であり、二次電池として動作することが確認された。

【0075】(実施例2)

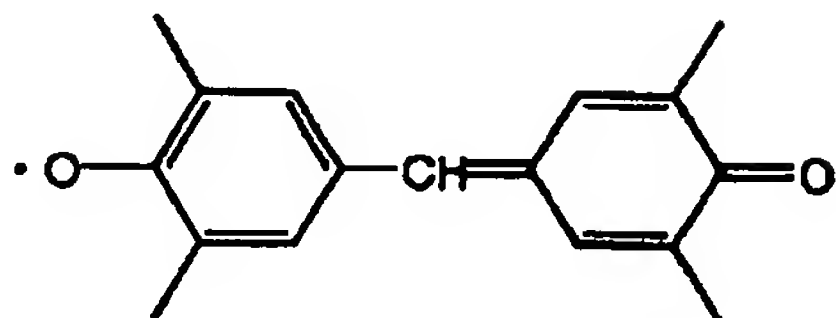
(1) 電池の作製

実施例1のガルビノキシルラジカル(15)に代えて、2,6-ジメチル-α-(3,5-ジメチル-4-オキソ-2,5-シクロヘキサジエン-1-イリデン)-p-トリロキシルラジカル(16)を用いる以外は、実施例1と同様の方法で黒色のスラリーを得た。このスラリー

の ESR スペクトルを測定したところ、そのスピン濃度は、 10^{21} スピン/g 以上であった。

【0076】

【化9】



(16)

【0077】続いて、得られたスラリー 200mg を、リード線を備えたアルミニウム箔（面積：1.5cm×1.5cm、厚さ：100μm）の表面に滴下し、実施例1と同様の方法で展開、乾燥させてアルミニウム箔上に2,6-ジメチル-α-(3,5-ジメチル-4-オキソ-2,5-シクロヘキサジエン-1-イリデン)-p-トリロキシラジカルを含む電極層を形成した。

【0078】次に、電極層を形成したアルミニウム箔に、2.0cm×2.0cmに切り出した実施例1で用いたゲル電解質膜を積層し、実施例1と同様の方法でリチウム張り合わせ銅箔を重ね合わせ、ポリテトラフルオロエチレン製シートで挟んで圧力を加え、電池を作製した。

【0079】（2）電池の評価

以上のように作製した電池を試料として、実施例1と同様にして放電を行った。その結果、2.1V付近に電圧平坦部が認められ、電池として動作していることが確認された。さらに、この電池を繰り返し充放電したところ、10サイクル以上にわたって充放電が可能な二次電池として動作することが確認された。

【0080】（比較例1）

（1）電池の作製

フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体 600mg と、1mol/l の LiPF₆ を電解質塩として含んだアクセプター数 2.6 の炭酸ジエチル溶液からなる電解液 1,500mg とを混合し、さらにテトラヒドロフラン 500mg を加えて室温で攪拌した。フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体が溶解した後、段差をつけたガラス板上に塗布し、室温で一時間放置してテトラヒドロフランを自然乾燥させ、厚さが 1mm のゲル電解質膜のキャストフィルムを得た。

【0081】次に、実施例2と同様の電極層を形成したアルミニウム箔に、2.0cm×2.0cmに切り出したゲル電解質膜を積層し、実施例1と同様の方法でリチウム張り合わせ銅箔を重ね合わせ、ポリテトラフルオロエチレン製シートで挟んで圧力を加え、電池を作製した。

【0082】（2）電池の評価

以上のように作製した電池を試料として、実施例1と同

様にして放電を行った。その結果、電圧は平坦部を示すことなく低下し、電池として動作しないことがわかった。

【0083】（実施例3）

（1）ラジカル化合物の調製

真空容器に 1,3,5-トリシアゾ-シクロヘキサン-2,4,6-トリオンの粉末を入れ、真空下で 600℃ まで昇温し、同温度で 20 時間保持した後、室温まで冷却し、生成物を得た。次に、この生成物の NMR スペクトルおよび IR スペクトルを測定したところ、その分子構造は網目状のポリオキシラジカルであると推定された。さらに、ESR スペクトルを測定したところ、得られた生成物のスピン濃度は、 8×10^{21} スピン/g であった。

【0084】（2）電池の作製

実施例1のガルビノキシルラジカルに代えて、上記

（1）で調製した網目状ポリオキシラジカルを用いる以外は、実施例1と同様の方法で黒色のスラリーを得た。続いて、得られたスラリー 200mg を、リード線を備えたアルミニウム箔（面積：1.5cm×1.5cm、厚さ：100μm）の表面に滴下し、実施例1と同様の方法で展開、乾燥させてアルミニウム箔上に網目状ポリオキシラジカルを含む電極層を形成した。

【0085】次に、電極層を形成したアルミニウム箔に、2.0cm×2.0cmに切り出した厚さ 25μm の多孔質ポリエチレンフィルムを積層し、実施例1と同様の方法でリチウム張り合わせ銅箔を重ね合わせ、リードを接続した後、ハメットの置換基定数 0.65 のニトリル基を有し、かつ、アクセプター数が 15.5 の溶媒であるベンゾニトリルと 1mol/l の LiBF₄ を含む電解液を加えて全体をラミネートフィルムで外装し、電池を作製した。

【0086】（3）電池の評価

以上のように作製した電池を試料として、実施例1と同様にして放電を行った。その結果、2.0V付近に電圧平坦部が認められ、電池として動作していることが確認された。さらに、この電池を繰り返し充放電したところ 10サイクル以上にわたって充放電が可能な二次電池として動作することが確認された。

【0087】（比較例2）

（1）電池の作製

実施例3と同様にして電極層を形成したアルミニウム箔に、実施例3で用いた多孔質ポリエチレンフィルムを積層し、実施例1と同様の方法でリチウム張り合わせ銅箔を重ね合わせ、リードを接続した後、アクセプター数が 3.6 の溶媒である炭酸ジメチルと 1mol/l の LiBF₄ を含む電解液を加えて全体をラミネートフィルムで外装し、電池を作製した。

【0088】（2）電池の評価

以上のように作製した電池を試料として、実施例1と同

様にして放電を行った。その結果、電圧は平坦部を示すことなく低下し、電池として動作しないことがわかった。

【0089】（実施例4）

（1）電池の作製

実施例3と同様にして電極層を形成したアルミニウム箔に、実施例3で用いた多孔質ポリエチレンフィルムを積層し、実施例1と同様の方法でリチウム張り合わせ銅箔を重ね合わせ、リードを接続した。続いて、ハメットの置換基定数3.7のクロロ基を有する塩化ベンゼンと1

【0090】（2）電池の評価

以上のように作製した電池を試料として、実施例1と同様にして放電を行った。その結果、2.0V付近に電圧平坦部が認められ、電池として動作していることが確認された。さらに、この電池を繰り返し充放電したところ、10サイクル以上にわたって充放電が可能な二次電池として動作することが確認された。

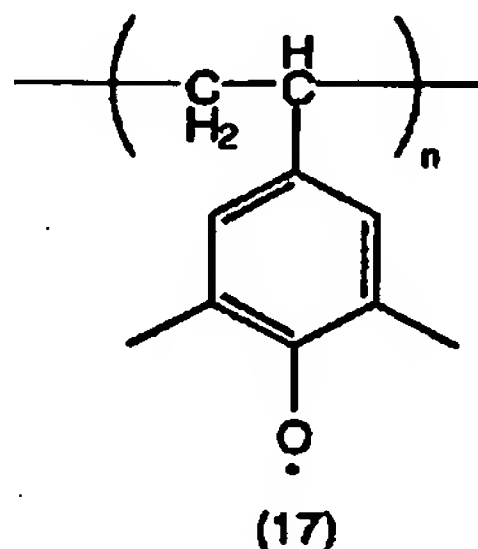
【0091】（実施例5）

（1）ラジカル化合物の調製

テトラヒドロフランにポリビニルジメチルフェノールを溶解し、フェリシアン化カリウムを作用させた。次に、この反応溶液を蒸発乾固し、昇華精製して得られた生成物のNMRスペクトルおよびIRスペクトルを測定したところ、その分子構造は、網目状ポリビニルジメチルフェノキシラジカル(17)であると推定された。また、得られた(17)のESRスペクトルを測定したところ、そのスピン濃度は 8.5×10^{21} スピン/gであった。

【0092】

【化10】



【0093】（2）電池の作製

実施例1のガルビノキシラジカルに代えて上記(1)で得られた網目状ポリビニルジメチルフェノキシラジカルを用いる以外は、実施例1と同様の方法で黒色のスラリーを得た。続いて、得られたスラリー200mgをリード線を備えたアルミニウム箔（面積：1.5cm×1.5cm、厚さ：100μm）の表面に滴下し、実施例1と同様の方法で展開、乾燥させてアルミニウム箔上に網目状ポリビニルジメチルフェノキシラジカルを含む電極層を形成した。

【0094】次に、ポリビニルジメチルフェノキシラジカルを含む電極層を形成したアルミニウム箔に、2.0cm×2.0cmに切り出した厚さ25μmの多孔質ポリエチレンフィルムを積層し、実施例1の方法でリチウム張り合わせ銅箔を重ね合わせ、リードを接続した後、アクセプター数が5.3の溶媒である炭酸メチルイソプロピルと1mol/lのLiBF₄を含む電解液を加えて、さらにルイス酸として0.25molのヨウ素粉末を加えて全体をラミネートフィルムで外装し、電池を作製した。

【0095】（3）電池の評価

以上のように作製した電池を試料として、実施例1と同様にして放電を行った。その結果、2.5V付近に電圧平坦部が認められ、電池として動作していることが確認された。さらに、この電池を繰り返し充放電したところ、10サイクル以上にわたって充放電が可能な二次電池として動作することが確認された。

【0096】（実施例6）

（1）電池の作製

実施例5と同様の電極層を形成したアルミニウム箔に、実施例3で用いた多孔質ポリエチレンフィルムを積層し、実施例1と同様の方法でリチウム張り合わせ銅箔を重ね合わせ、リードを接続した。続いて、アクセプター数が5.3の溶媒である炭酸メチルイソプロピルと1mol/lのLiBF₄を含む電解液を加えて、さらに0.05molのテトラメチルボルフィリンコバルト(III)錯体を加えて全体をラミネートフィルムで外装し、電池を作製した。

【0097】（2）電池の評価

以上のように作製した電池を試料として、実施例1と同様にして放電を行った。その結果、2.0V付近に電圧平坦部が認められ、電池として動作していることが確認された。さらに、この電池を繰り返し充放電したところ、10サイクル以上にわたって充放電が可能な二次電池として動作することが確認された。

【0098】（比較例3）実施例5と同様の電極層を形成したアルミニウム箔に、実施例3で用いた多孔質ポリエチレンフィルムを積層し、実施例1と同様の方法でリチウム張り合わせ銅箔を重ね合わせ、リードを接続し

た。続いて、アクセプター数が5.3の溶媒である炭酸メチルイソプロピルと1mol/lのLiBF₄を含む電解液を加えて、ルイス酸や錯体を加えることなく全体をラミネートフィルムで外装し、電池を作製した。

【0099】（2）電池の評価

以上のように作製した電池を試料として、実施例1と同様にして放電を行った。その結果、電圧は平坦部を示すことなく低下し、電池として動作しないことがわかった。

【0100】（実施例7）

50 （1）電池の作製

実施例 5 と同様の電極層を形成したアルミニウム箔に、実施例 3 で用いた多孔質ポリエチレンフィルムを積層し、実施例 1 と同様の方法でリチウム張り合わせ銅箔を重ね合わせ、リードを接続した。続いて、アクセプター数が 5.3 の溶媒である炭酸メチルイソプロピルと 1 mol/l の LiBF_4 を含む電解液を加えて、ルイス酸や錯体を加えることなく全体をラミネートフィルムで外装し、電池を作製した。

【0101】(2) 電池の評価

次に、得られた電池をドライアイス/アセトン浴を用いて -50°C に冷却した後、実施例 1 と同様にして放電を行った。その結果、2.0 V 付近に電圧平坦部が認められ、電池として動作していることが確認された。さらに、この電池を繰り返し充放電したところ、10 サイクル以上にわたって充放電が可能な二次電池として動作することが確認された。

【0102】(実施例 8)

(1) 電池の作製

ポリアクリロニトリル 600 mg に、1 mol/l の LiPF_6 を電解質塩として含んだアクセプター数 3.8 の炭酸ジブチル溶液からなる電解液 1,500 mg を混合し、 110°C まで昇温して溶解した後、この溶液を段差をつけたガラス板上に展開し、室温に冷却して電解質膜のキャストフィルムを得た。

【0103】次に、実施例 5 と同様の電極層を形成したアルミニウム箔に、 $2.0\text{ cm} \times 2.0\text{ cm}$ に切り出したゲル電解質膜を積層し、実施例 1 と同様の方法でリチウム張り合わせ銅箔を重ね合わせ、ポリテトラフルオロエチレン製シートで挟んで圧力を加え、電池を作製した。

【0104】(2) 電池の評価

以上のように作製した電池を試料として、実施例 1 と同様にして放電を行った。その結果、2.0 V 付近に電圧平坦部が認められ、電池として動作していることが確認された。さらに、この電池を繰り返し充放電したところ、10 サイクル以上にわたって充放電が可能な二次電池として動作することが確認された。また、ゲル電解質の ESR スペクトルを充放電の前後で測定したところ、そのスピン濃度は放電後に大きく、充電後には小さかった。この結果から、ポリアクリロニトリルからなるゲルが、発生したラジカルを埋め込むホスト化合物となることが示唆された。

【0105】(実施例 9)

(1) 電池の作製

実施例 1 のガルビノキシルラジカルに代えて 2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-1-オキシルを使う以外は、実施例 1 と同様の方法で黒色のスラリーを得た。なお、使用した 2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-1-オキシルラジカルを含むスラリーの ESR スペクトルを測定したところ、そのスピン濃度は 1.0^{11}

スピン/g 以上であった。

【0106】続いて、得られたスラリー 200 mg を、リード線を備えたアルミニウム箔（面積： $1.5\text{ cm} \times 1.5\text{ cm}$ 、厚さ： $100\text{ }\mu\text{m}$ ）の表面に滴下し、実施例 1 と同様の方法で展開、乾燥させてアルミニウム箔上に 2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-1-オキシルを含む電極層を形成した。次に、2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-1-オキシルラジカルを含む電極層を形成したアルミニウム箔に、 $2.0\text{ cm} \times 2.0\text{ cm}$ に切り出した実施例 1 で用いたゲル電解質膜を積層し、実施例 1 と同様の方法でリチウム張り合わせ銅箔を重ね合わせ、ポリテトラフルオロエチレン製シートで挟んで圧力を加え、電池を作製した。

【0107】(2) 電池の評価

以上のように作製した電池を試料として、実施例 1 と同様にして放電を行った。その結果、3.1 V 付近に電圧平坦部が認められ、電池として動作していることが確認された。さらに、この電池を繰り返し充放電したところ、10 サイクル以上にわたって充放電が可能な二次電池として動作することが確認された。

【0108】(実施例 10)

(1) 電池の作製

実施例 1 のガルビノキシルラジカルに代えて、2, 2-ジフェニル-1-ピクリルヒドラジラジカルを用いる以外は、実施例 1 と同様の方法で黒色のスラリーを得た。なお、使用した 2, 2-ジフェニル-1-ピクリルヒドラジラジカルを試料として ESR スペクトルを測定したところ、そのスピン濃度は、 1.0^{11} スピン/g 以上であった。

【0109】続いて、得られたスラリー 200 mg をリード線を備えたアルミニウム箔（面積： $1.5\text{ cm} \times 1.5\text{ cm}$ 、厚さ： $100\text{ }\mu\text{m}$ ）の表面に滴下し、実施例 1 と同様の方法で展開、乾燥させてアルミニウム箔上に 2, 2-ジフェニル-1-ピクリルヒドラジラジカルを含む電極層を形成した。次に、2, 2-ジフェニル-1-ピクリルヒドラジラジカルを含む電極層を形成したアルミニウム箔に、 $2.0\text{ cm} \times 2.0\text{ cm}$ に切り出した実施例 1 で用いたゲル電解質膜を積層し、実施例 1 と同様の方法でリチウム張り合わせ銅箔を重ね合わせ、ポリテトラフルオロエチレン製シートで挟んで圧力を加え、電池を作製した。

【0110】(2) 電池の評価

以上のように作製した電池を試料として、実施例 1 と同様にして放電を行った。その結果、2.2 V 付近に電圧平坦部が認められ、電池として動作していることが確認された。さらに、この電池を繰り返し充放電したところ、10 サイクル以上にわたって充放電が可能な二次電池として動作することが確認された。

【0111】(実施例 11)

(1) 電池の作製

実施例 1 のガルビノキシラジカルに代えてテトラエチルチウラムジスルフィドを使う以外は、実施例 1 と同様の方法で黒色のスラリーを得た。なお、ここで使用するテトラエチルチウラムジスルフィドを 80℃ に昇温後、ESR スペクトルを測定したところ、そのスピン濃度は 10^{21} スピン/g 以上であった。このことから、テトラエチルチウラムジスルフィドは、80℃ でラジカルを生成することが推定された。

【0112】 続いて、得られたスラリー 200mg をリード線を備えたアルミニウム箔（面積：1.5cm×1.5cm、厚さ：100μm）の表面に滴下し、実施例 1 と同様の方法で展開し、乾燥させてアルミニウム箔上にテトラエチルチウラムジスルフィドを含む電極層を形成した。次に、テトラエチルチウラムジスルフィドを含む電極層を形成したアルミニウム箔に、2.0cm×2.0cm に切り出した実施例 1 で用いたゲル電解質膜を積層し、実施例 1 と同様の方法でリチウム張り合わせ銅箔を重ね合わせ、ポリテトラフルオロエチレン製シートで挟んで圧力を加え、電池を作製した。

【0113】 (2) 電池の評価
以上のように作製した電池を試料として 80℃ に昇温した後、実施例 1 と同様にして放電を行った。その結果、2.3V 付近に電圧平坦部が認められ、電池として動作

していることが確認された。さらに、この電池を繰り返し充放電したところ、10 サイクル以上にわたって充放電が可能な二次電池として動作することが確認された。

【0114】

【発明の効果】 本発明によれば、少なくとも正極、負極、電解質を構成要素とし、充電および放電の少なくとも一方の過程で生成したラジカル化合物が安定化されることにより、電池の充放電時のエネルギー密度や大容量化が可能となるとともに、その安定性および安全性についても向上させることができる。

【図面の簡単な説明】

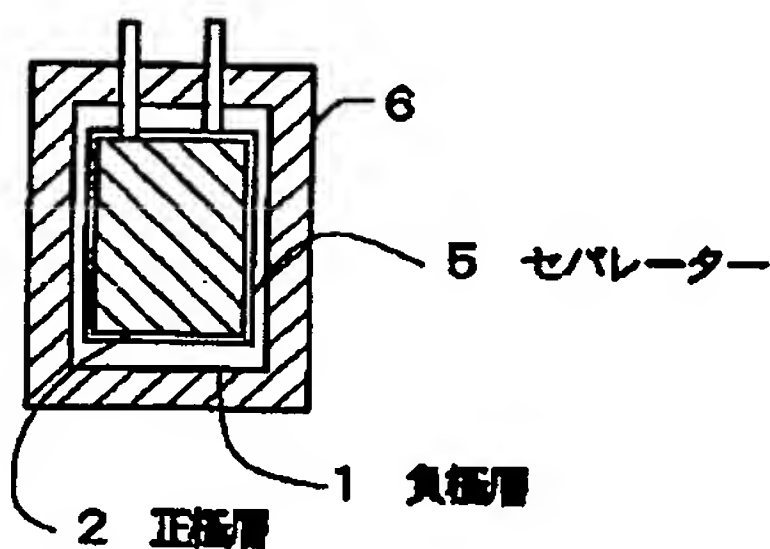
【図 1】 本発明の二次電池の一実施形態を示す正面断面図である。

【図 2】 本発明の二次電池の一実施形態を示す中央縦断面図である。

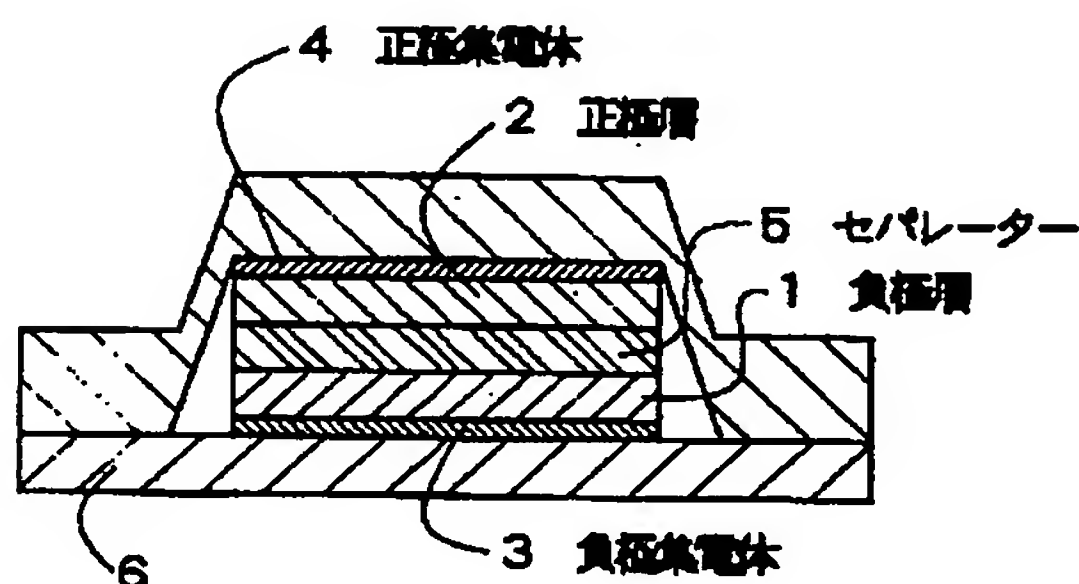
【符号の説明】

- 1 負極層
- 2 正極層
- 3 負極集電体
- 4 正極集電体
- 5 電解質層を含むセパレーター
- 6 封止材

【図 1】



【図 2】



フロントページの続き

- (72)発明者 森岡 由紀子
東京都港区芝五丁目 7 番 1 号 日本電気株式会社内
- (72)発明者 中原 謙太郎
東京都港区芝五丁目 7 番 1 号 日本電気株式会社内
- (72)発明者 坂内 裕
東京都港区芝五丁目 7 番 1 号 日本電気株式会社内

Fターム(参考) 5H029 AJ03 AJ12 AK02 AK03 AK15
AK16 AK18 AL06 AL07 AL08
AL12 AL15 AL16 AL18 AM00
AM02 AM03 AM04 AM05 AM07
AM16 CJ02 EJ03 EJ11 EJ12
HJ00
5H050 AA08 AA15 BA17 CA05 CA08
CA09 CA19 CA21 CA22 CA25
CA26 CA29 CB07 CB08 CB09
CB12 CB19 CB20 CB29 DA17
DA18 EA26 GA02 GA15 HA00